

L25 ANSWER 2 OF 3 CAPLUS COPYRIGHT 2005 ACS on STN

AN 1954:68234 CAPLUS Full-text

DN 48:68234

OREF 48:12172c-f

TI Sulfamide derivatives

IN Hamann, Karl

PA Farbenfabriken Bayer A.-G.

DT Patent

LA Unavailable

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DE----876846		19530518	DE	
AB	SO ₂ (NH ₂) ₂ (I) or its N-substituted products containing at least 1 replaceable H atom linked to the N atom are treated with an acylating agent, possibly in the presence of an inert solvent and (or) acid-binding agent, to give sulfamide derivs. useful as intermediates in the manufacture of dyes or remedies. Ac ₂ O 102 added within 0.5 hr. to I 48 in glacial AcOH 102 parts by weight at 70°, the mixture stirred about 3 hrs. at 70°, and the product which ppts. on cooling filtered and recrystd. from EtOH gives SO ₂ (NHAc) ₂ , 70 parts, oblong, colorless needles, m. 153-4°. Similarly are prepared: SO ₂ (NHCOPr) ₂ , oblong needles, m. 155-6°, from I and PrCO ₂ H; H ₂ NSO ₂ NHCOPr, oblong needles, m. 143-4°, from I and PrCOCl; H ₂ NSO ₂ NHBz, m. 161-2°, from I and BzCl; p-C ₁ C ₆ H ₄ CONHSO ₂ NHBu, oblong needles, m. 183-4°, from H ₂ NSO ₂ NHBu and p-C ₁ C ₆ H ₄ COCl; N-cyclohexyl-N'-benzoylsulfamide, 187-8°, from C ₆ H ₁₁ NHSO ₂ NH ₂ and BzCl; N-piperidino-N'-benzoylsulfamide, m. 146-7°, from C ₅ H ₁₀ NHSO ₂ NH ₂ and BzCl.				

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WiGBI. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
18. MAI 1953

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 876 846

KLASSE 120 GRUPPE 2303

F 2350 IVd / 120

Dr. rer. nat. Karl Hamann, Krefeld
ist als Erfinder genannt worden

Farbenfabriken Bayer, Krefeld-Uerdingen

Verfahren zur Herstellung von Abkömmlingen des Sulfondiamids

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 1. Juni 1943 an

Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet

(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 4. September 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 2. April 1953

Es wurde gefunden, daß Sulfondiamid (Diamid der Schefelsäure) oder N-substituierte Sulfondamide, die mindestens noch ein substituierbares Wasserstoffatom am Stickstoff aufweisen, durch Einwirkung 5 von acylierenden Mitteln, z. B. Säurechloriden oder -anhydriden, in glatter Weise im Acylabkömmlinge des Sulfondiamids übergeführt werden können.

Außer Sulfondiamid können z. B. N-Methyl-, N-Dimethyl-, N, N'-Dimethyl-, N-Aethyl-, N-Aethyl-N-methyl-, N-Butyl-, N-Dibutyl-, N-Isohexyl-, N-Di-isooheptyl-, N-n-Dodecyl-, N-Cyclohexyl- und N-Dicyclohexylsulfondiamid, Pyrrolidino-N-, Piperidino-N- und Morpholino-N-sulfondiamid, N-Phenyl-, N-(Chlorphenyl)- und N-(Oxyphenyl)-sulfondiamid nach dem 15 vorliegenden Verfahren acyliert werden.

Als acylierende Mittel eignen sich z. B. Säurechloride, wie Acetylchlorid, Propionylchlorid, Butyryl-

chlorid, Stearylchlorid, Malonylchlorid, Benzoylchlorid, o-, m- oder p-Chlorbenzoylchlorid, o-, m- oder p-Nitrobenzoylchlorid, Zimtsäurechlorid, Hexahydrobenzoësäurechlorid, Nicotinsäurechlorid, Methansulfochlorid und Toluolsulfochlorid, oder Säureanhride, wie Essigsäure-, Propionsäure-, Buttersäure-, Stearin-, Stearinsäure-, Bernsteinsäure- und Benzoësäureanhrid.

Die Umsetzung kann durch Zusatz von säurebindenden Mitteln, wie Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Natriumcarbonat, Triäthylamin und Pyridin, gefördert werden. Falls die Löslichkeitsverhältnisse der Reaktionsteilnehmer es ermöglichen, kann die Umsetzung unter Anwendung eines inerten 25 Lösungsmittels in homogener Phase durchgeführt werden. Als derartige Lösungsmittel können z. B. Carbonsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Butter- 30 säure und Stearinsäure, Äther, wie Diäthyläther,

BEST AVAILABLE COPY

Dibutyläther und Dioxan, sowie Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon und Cyclohexanon, Anwendung finden.

Die acylierten Sulfondiamide können z. B. als Zwischenprodukte für die Herstellung von Farbstoffen oder Arzneimitteln dienen.

Beispiel 1

- 10 Zu einer auf 70° erhitzen Lösung von 48 Gewichtsteilen Sulfondiamid in 102 Gewichtsteilen Eisessig gibt man im Laufe von 30 Minuten 102 Gewichtsteile Essigsäureanhydrid. Dann führt man bei dieser Temperatur noch etwa 3 Stunden. Der beim Abkühlen des Reaktionsgemisches ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so 70 Gewichtsteile Reaktionsprodukt in Form langer farbloser Nadeln; die bei 153 bis 154° unter Zersetzung schmelzen. Auf Grund der Analyse ist das Acylierungsprodukt als Diacetyl-sulfondiamid anzusprechen.

Analyse:

Berechnet für $C_8H_{10}O_4N_2S$ (180):

25 C = 42,0% H = 4,0% N = 14,0%.
Gefunden:
C = 42,2% H = 4,1% N = 14,3%.

Beispiel 2

- 30 Eine Lösung von 96 Gewichtsteilen Sulfondiamid und 300 Gewichtsteilen Buttersäure wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise mit 320 Gewichtsteilen Buttersäureanhydrid umgesetzt. Das Reaktionsprodukt (210 Gewichtsteile) kristallisiert aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 155 bis 156° unter Zersetzung schmelzen. Auf Grund der Analyse ist das Produkt als Butyryl-sulfondiamid anzusprechen.

Analyse:

40 Berechnet für $C_8H_{16}O_4N_2S$ (236):
C = 40,6% H = 6,8% N = 11,8% S = 13,6%.
Gefunden:
C = 41,1% H = 6,8% N = 12,2% S = 13,7%.

Beispiel 3

- 50 Eine Mischung von 48 Gewichtsteilen Sulfondiamid und 54 Gewichtsteilen Buttersäurechlorid wird 40 Minuten bei 80 bis 100° geführt. Dabei tritt heftige Chlorwasserstoffentwicklung ein. Das anfallende Reaktionsprodukt (75 Gewichtsteile) kristallisiert aus Wasser in langen Nadeln, die bei 143 bis 144° unter Zersetzung schmelzen. Das Produkt ist auf Grund der Analyse als Monobutyryl-sulfondiamid anzusprechen.

Analyse:

60 Berechnet für $C_8H_{10}O_5N_2S$ (166):
C = 28,9% H = 6,0% N = 16,9%.
Gefunden:
C = 29,1% H = 6,1% N = 17,2%.

Beispiel 4

65 Eine Lösung von 48 Gewichtsteilen Sulfondiamid und 70 Gewichtsteilen Benzoylchlorid in 150 Gewichtsteilen Dioxan wird zwei Stunden unter langsamem Durchleiten eines Stickstoffstromes auf 85 bis 100° erwärmt. Dabei tritt heftige Chlorwasserstoffabspaltung ein. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Dioxans erhält man 84 Gewichtsteile eines kristallinen Niederschlages, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 161 bis 162° schmilzt. Auf Grund der Analyse ist das Reaktionsprodukt als 70 Monobenzoyl-sulfondiamid anzusprechen.

Analyse:

Berechnet für $C_7H_8O_3N_2S$ (200):

80 C = 42,0% H = 4,0% N = 14,0%.

Gefunden:

C = 42,2% H = 4,1% N = 14,3%.

Beispiel 5

85 Ein Gemisch von 51 Gewichtsteilen N-Monobutylsulfondiamid, hergestellt nach Beispiel 1 des Patentes 869 065 und 59 Gewichtsteilen p-Chlorbenzoylchlorid wird eine Stunde auf 105 bis 110° erhitzt. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wird der ausfallende Niederschlag mit Äther gewaschen und getrocknet. Man erhält so 90 Gewichtsteile eines Produktes, das aus 50%igem Alkohol in langen bei 183 bis 184° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Auf Grund der Analyse ist das Produkt als N-Butyl-p-chlorbenzoyl-sulfondiamid anzusprechen.

Analyse:

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3N_2SCl$ (290,5):

90 C = 45,5% H = 5,2% N = 9,6% Cl = 12,2%.

Gefunden:

C = 46,0% H = 5,3% N = 9,7% Cl = 12,6%.

Beispiel 6

95 Ein Gemisch von 45 Gewichtsteilen N-Monocyclohexyl-sulfondiamid, hergestellt nach Beispiel 3 des Patentes 869 065 und 35 Gewichtsteilen Benzoylchlorid wird, wie in Beispiel 5 beschrieben, zur Umsetzung gebracht. Das Reaktionsprodukt schmilzt 110 nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 187 bis 188°. Nach der Analyse ist das Produkt als N-Mono-cyclohexyl-benzoyl-sulfondiamid anzusprechen.

Analyse:

115 Berechnet für $C_{18}H_{17}O_3N_2S$ (281):

C = 55,3% H = 6,4% N = 9,9%.

Gefunden:

C = 55,7% H = 6,7% N = 10,2%.

Beispiel 7

120 Eine Mischung von 40 Gewichtsteilen N-Piperidino-sulfondiamid, hergestellt nach Beispiel 5 des Patentes 869 065 und 35 Gewichtsteilen Benzoylchlorid wird, wie in Beispiel 5 beschrieben, 125 zur Umsetzung gebracht. Das Reaktionsprodukt

(65 Gewichtsteile) schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 146 bis 147°. Auf Grund der Analyse ist das Produkt als N-Piperidino-benzoyl-sulfondiamid anzusprechen.

5 Analyse:

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_3N_2S$ (268):
C = 53,7 % H = 6,0 % N = 10,5 %

Gefunden:
10 C = 53,6 % H = 6,1 % N = 10,0 %

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Abkömmlingen des Sulfondiamids, dadurch gekennzeichnet, daß Sulfondiamid oder ein N-substituiertes Sulfondiamid, das mindestens noch ein substituierbares Wasserstoffatom am Stickstoff aufweist, mit einem acylierenden Mittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und/oder eines säurebindenden Stoffes, umgesetzt wird.

15

20

⊕ 5001 5.53

BEST AVAILABLE COPY